

昭 53 6.29 発行

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和50年特許願第153107号(特開昭
52-76372号 昭和52年6月27日
発行公開特許公報 52-764号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

庁内整理番号	日本分類
7311 37 6424 45	2511H501.22 2613E311

手続補正書 (特許法第17条の2
第1項の規定による補正)
昭和53年6月29日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和50年特許願第153107号

2. 発明の名称

発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の
製造方法

3. 補正を要する者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区千代田2丁目1番1号

名称 日本スチレンペーパー株式会社

代表者 ナガノワキチ
長野 和吉

4. 代理人

住所(〒100)東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名称 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 相川 泰吉

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書 発明の詳細な説明の項

7. 補正の内容

(1) 明細書 第9頁第9~10行 「50~90重量部」
と「60~120重量部」と訂正する。

(2) " 第12頁第11行 「努架」を「架橋」
と訂正する。

(3) " 第12頁第15行 「30~10重量部」の
前に「好ましくは」を挿入する。

(4) " 第16頁第9行 「ポリエチ」を「ポ
リスチ」と訂正する。

(5) " 第21頁第11行、第22頁第14行、
及び第23頁第18行の「比重」を「密度」
と訂正する。

(6) " 第7頁第3~9行 「本発明の範囲は
……に限定される。」を削除する。



(C) 特 許 願 出 願 日 昭和50年3月20日

(2) 特 許 願

昭和50年3月20日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称
ヘンゲル カノロ ポリイソプレタイル
発泡可能な合成樹脂材料
2. 発 明 者
住 所 ドイツ連邦共和国6711ヘスハイム・レツシ
ンゲンシュトラッセ11
氏 名 ゲルハルト・ツァイトラー (外2名)
3. 特許出願人
住 所 ドイツ連邦共和国6700ルーデウィグ・ヒスヘー
フェン・カール・ボツシューストラッセ38
氏 名 (908) ベスフ・ブクテングゼンシュフト
(名称) 代表者 デートマー・ウィッテンベルク
同 ヨアヒム・ヘーゼ
国 籍 ドイツ連邦共和国
4. 代 理 人
住 所 東京都港区芝西久保新川町24番地 双鶴ビル
氏 名 弁理士 (8404) 小 林 正 雄
〒105 電話 (592) 0914 番

5. 添付書類の目録

- | | |
|-------------------|-------|
| (1) 明 書 | 1 通 |
| (2) 特 許 願 書 | 1 通 |
| 特 許 願 書 本 | 1 通 |
| 特 許 願 書 本 及 び 訳 文 | 各 1 通 |
| 特 許 願 書 本 及 び 訳 文 | 各 1 通 |



① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-127965

④ 公開日 昭50.(1975) 10.8

② 特願昭 50-39081

③ 出願日 昭50.(1975) 3.20

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6681 37

6681 37

⑤ 日本分類

246H 1.2
246H 1.22

⑥ Int. Cl.

C08D 9/16

明 細 書

発明の名称

発泡可能な合成樹脂材料

特許請求の範囲

後記の材料が、オレフィン重合体へのステロールのグラフト重合物を含有することを特徴とする、熱可塑性合成樹脂及び低分子有機物質の発泡剤から成る発泡可能な合成樹脂材料。

発明の詳細な説明

本発明は、オレフィン重合体物へのステロールのグラフト重合物及び発泡剤を含有する発泡可能な合成樹脂材料に関する。

熱可塑性合成樹脂中に発泡剤を均質に分布させることにより発泡可能な熱可塑性合成樹脂が得られることは公知である。たとえば微粒状のステロール重合物をガス状もしくは液状の有機発泡剤と接触させることによる発泡可能なステロール重合物の製法が知られている。これはたとえば水性懸濁液中で行なうことができ、発泡剤として脂肪族炭化水素たとえばブタン、ペン

タン、ヘキサン、又はヘロゲン炭化水素を用いることができる。このような発泡剤含有のステロール重合物は十分に貯蔵可能であり、したがって費用のかかる技術的手段を要しないで、それを加工の場所に運搬し、そこで発泡させて泡状物質にすることができる。

このような操作法は今までオレフィン重合物を基礎とする発泡可能な材料を製造するためには成功しなかった。したがって多くの場合にオレフィン重合体からの発泡可能な材料は、加熱に際しガス状物質を生成しながら分解して材料を膨張させる固体物質を発泡剤として含有している。しかしこの種の材料は型内で発泡させて融着させて成形体とすることができない。なぜならば膨張可能な粒子は、発泡の直後に容積が減少するからである。オレフィン重合体は、炭化水素又は塩素炭化水素を用いて最終的に、該重合物の軟化点以上の温度において押出機内で混合し、そして押出機から排出して発泡させることができる。この手段により製造された泡状物質粒子も型内で融着させることができない。

なぜならば新たな加熱に際して粒子が収縮して型を充満しないからである。

スチロール重合体とオレフィン重合体を混合してこの混合物に発泡剤を混合すると、混合物は発泡可能であるが、得られる泡状物質はわずかな機械的強度しか有せず、冷後に細片になる。

したがって本発明の課題は、熱可塑性合成樹脂及び発泡剤から、この欠点を有しない発泡可能な合成樹脂材料を提供することであつた。

この課題は本発明によつて、オレフィン重合体のスチロールのグラフト重合物を発泡剤と接触させることにより解決される。

本発明による合成樹脂材料は、それが特に発泡のスチロールグラフト重合体及びオレフィン重合物が少ないオレフィン重合物量において有する性質を有する泡状物質に発泡し得るといふ利点を有する。たとえば本発明による発泡可能な材料から製造された泡状物質は、特定の溶剤に対し敏感でなく、すなわちこれに溶解されない。したがって本発明による合成樹脂材料を加工して有利な性質を有する泡状物質になし

うることは予測不可能であつた。

本発明においてグラフト重合体とは、オレフィン重合物の存在下にスチロールを重合させることにより得られるオレフィン重合体物へのスチロールのグラフト重合物を意味する。グラフト重合物のスチロール含量は、好ましくは10～95重量%特に30～90重量%である。グラフト重合物を製造するためには、スチロールのほかにスチロールと共重合可能な他のモノマ

の量を、モノマーに対し50重量%以下の量で使用することができる。このような共重合成分としてはたとえば下記のものを用いられる。α-メチルスチロール、α-ハロゲン化スチロール、アクリルニトリル、1～8個の炭素原子を有するアルコールのアクリル酸又はメタクリル酸エステル、ビニルカルバゾール、あるいは重合可能な二重結合2個を含有する化合物たとえばブタジエン、ジビニルベンゾール又はブタンジオールジアクリレート少量。

グラフト重合は目下公知の手段により行なわれる。たとえばオレフィン重合体粒子をスチロ

ール及び重合開始剤と一緒に、^(空気を遮断して) 高圧下で押出機の混合室内で溶融することができ、その際スチロールがオレフィン重合体上にグラフト重合する。

オレフィン重合体のうちでは特にエチレン、プロピレン、ブテン-1又はイソブチレンの重合体が適している。その中でもエチレンの単独重合体及び共重合体が特に優れている。たとえば高圧重合法又は低圧重合法により得られ、0.85～0.965 g/cm³の密度を有するエチレン単独重合体を使用することができる。好ましいエチレン共重合体はモノマーとして、他のオレフィンあるいはたとえば2～4個の炭素原子を有する酸のビニルエステルたとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル又は1～10個の炭素原子を有するアルコールのアクリル酸又はメタクリル酸エステルを含有する。さらに一酸化炭素、スチロール、塩化ビニル、二酸化硫黄、フマル酸エステル及びマレイン酸エステルも用いられる。オレフィン重合体の混合物、たとえばエチレン共重合体たとえばエチレン及び酢

酸ビニルからの共重合体と高圧法ポリエチレンもしくは低圧法ポリエチレンとの混合物を使用することもできる。

エチレン共重合体中におけるモノマー含量は、好ましくは1～4.9重量%特に3～3.5重量%である。共重合体の溶融指数は広範囲に変動が可能であつて、特に0.1～1000 g/10分(190°C/2.16 kg)である。グラフト重合体粒子としては、0.1～5 mm特に0.5～2.5 mmの粒径を有するものを用いられる。

発泡剤としては好ましくは-50～+100°Cの沸点を有する低分子有機物質が用いられる。標準状態でガス状又は液状の脂肪族又は脂環族の炭化水素、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、イソブタン、イソペンタン又はイソヘキサンを使用することが好ましい。またハロゲン化炭化水素たとえば塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、ジクロルジフルオルメタン、トリフルオルクロルメタンも適する。さらにエーテルたとえばジメチルエーテルもしくはジエチルエーテル又はケト

ンタとえばアセトンも用いられる。これらの発泡剤は単独で又は混合物として使用することができる。これらは微細なグラフト重合体中に2~15重量%好ましくは4~10重量%の量で含有される。場合により発泡剤含有グラフト重合体に、アルコールとえばエタノールを1~10重量%の量で発泡剤に追加して混合することもあり得る。

発泡剤を含有するグラフト重合体粒子は、微細なグラフト重合体を発泡剤と接触させることにより得られ、接触は常圧で常圧又は加圧下に行なわれる。発泡剤は重合体を膨張させて均一に粒子内に分布する。発泡剤を粒子内に均一に分布させるためには、発泡剤含有雰囲気中における約0.5~50時間好ましくは1~30時間の滞留時間が必要である。この粒子は、グラフト重合体を発泡剤の水性懸濁液で処理することによつても得られる。特に好ましくは^{以上}10~+100℃の温度で、0.1気圧^{以上}50気圧以下の圧力で操作する。発泡剤を過剰に用い、そして重合体が発泡剤の必要量を含有したときに、発

泡剤含有グラフト重合体を発泡剤から分離してもよい。

グラフト重合体は他の物質との混合物に加工することができ、防炎剤、染料、充填剤、難燃剤又は他の重合物質ととえばゴム様物質ととえばポリイソブチレンを含有することができる。

本発明の成形材料を発泡させ、そして発泡した粒子をそのまま使用することが可能である。すなわちとえば軽量コンクリート用充填材として、土粒凝集剤としてあるいは構造物ととえば~~ケーブルピット~~に使用することができる。またこの泡状粒子を、同様に泡状であつてよい結合剤と結合させることもできる。泡状粒子はさらに粉碎することが可能で、分散色料の展着剤として用いられる。

下記実施例の部及び%は重量に関する。

実施例1

0.918g/cm³の密度及び4g/10分(190℃/216kg)の溶解指数を有する高圧^注ポリエチレンに、過酸化ジベンゾイルを用いてステロールをグラフト重合させることにより製造

され、50%のステロール含量を有するステロールグラフト重合体100部を、1mmの粒径及び1~1.5mmの粒子長さを有する微粒子の形で気密に閉鎖された混合機内においてペンタン2部及び塩化メチレン5部と15分間混合する。次いでこの混合物を混合機内に24時間放置すると、発泡剤混合物を均質な分布で含有する発泡可能な粒子が得られる。

発泡剤含有粒子を、ステロール重合体の予備発泡のため普通の予備発泡装置を用いて、1.5ゲージ気圧の予備圧力下に水蒸気で10秒間処理する。粒子は発泡して約30g/4^{以上}の高密度を示し、これはトルオールに不溶である。

実施例2

1.2%の酢酸ビニル含量、0.935の密度及び4g/10分(190℃/216kg)の溶解指数を有するエチレン-酢酸ビニル共重合体100部に、ステロール1.86部を重合開始剤としての過酸化ジベンゾイル1.2部を用いてグラフト重合させる。ステロール65%を含有するグラフト重合体を得られる。この重合体を1~

1.5mmの粒径に粒状化する。

この粒子を実施例1と同様にし、ただしペンタン3部及び酢酸メチル6部からの混合物と混合機内で処理すると、発泡剤を均質な分布で含有する発泡可能な粒子が得られる。

この粒子をまず、2.5g/4の高密度を示す予備発泡粒子が得られるように、1.5ゲージ気圧の水蒸気により予備発泡させると、得られる粒子は酢酸-ローブチルに不溶である。

実施例3

高圧法ポリエチレン20部をステロール80部及び過酸化ジクミル0.3部と共に水性懸濁液中で重合させると、ステロール80%を含有するグラフト重合体を得られる。1.0~2.5mmの粒径を有する球状粒子を混合機内でペンタン8部を用いて処理する。12時間の滞留時間後に粒子を水蒸気で発泡させることができる。得られる発泡粒子は1.8g/4の高密度を有し、発泡させない粒子と異なりトルオールに不溶である。

実施例4

実施例3からのグラフト重合体に、水性懸濁

液中での重合を終えたのち高められた温度又は常温でペンタン6.8部を添加する。常温では発泡剤の添加を常圧で行ない90℃では5気圧で行なり。12時間後に圧力が1.2気圧に低下して添加が完了する。常圧では吸取に20時間が必要とする。水蒸気を用いる発泡により、18~20g/名の嵩密度を有する粒子が得られる。

6.前記以外の発明者

住所 ドイツ連邦共和国6520ウオルムス・メリー
ケシユトラーセ44
氏名 ロータール・ヘール
住所 ドイツ連邦共和国6700ルードウイツヒスハー
フェン・オットワイラー・シユトラーセ9
氏名 ハインツ・ミユラー・タム

本出願については下記特許出願による優先権を主張します。

出 願 国 ドイツ連邦共和国
出 願 日 西暦 1974 年 8 月 20 日
出 願 番 号 P 24 15 3219

出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフト
代 理 人 弁 理 士 小 林 正 雄